

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-217213

⑬ Int. Cl.³

B 01 D 53/04
15/00
53/04

識別記号

1 0 1 A
B
C

庁内整理番号

8616-4D
8014-4D
8616-4D*

⑭ 公開 平成3年(1991)9月25日

審査請求 未請求 請求項の数 15 (全15頁)

⑮ 発明の名称 中空繊維エレメントおよびその製造方法

⑯ 特 願 平2-320544

⑰ 出 願 平2(1990)11月21日

優先権主張 ⑱ 1989年11月22日 ⑲ カナダ(CA) ⑳ 2003900

㉑ 1990年8月10日 ㉒ カナダ(CA) ㉓ 2023054

㉔ 1989年12月27日 ㉕ 米国(US) ㉖ 457643

⑳ 発 明 者 チェン ヨン パン カナダ国 ティー6ジェイ 3エム8 アルバータ エド
モントン 35アベニュー-11243

㉑ 発 明 者 カーチス ウィリアム カナダ国 ティー6ジェイ 5シー8 アルバータ エド
マクミニス モントン 109ストリート-2511

㉒ 出 願 人 アルバータ リサーチ カナダ国 ティー6エイチ 5エフクス2 アルバータ
カウンセル エドモントン カール クラーク ロード 250

㉓ 代 理 人 弁理士 三 枝 英二 外2名

最終頁に続く

明 細 書

発明の名称 中空繊維エレメントおよびその
製造方法

特許請求の範囲

1. 下記の構成要素(a)～(c)を備え、微小
固体粒子と供給流体中の少なくとも1種の特定の
成分との間で相互作用を起こさせるために使用さ
れる中空繊維エレメント:

— (a) 中空繊維の束; それぞれの繊維は、マ
イクロ濾過(microfiltration)域において透過
性であり且つ供給流体中の1種または2種以上の
成分に対して透過性である壁を有しており; それ
ぞれの繊維は、小孔(lumen)を形成しており;
これら小孔および繊維間の空隙は、繊維の束内を
貫いて延びる2つの長さ方向の通路を与えており;
上記繊維の束は、それぞれの端部に第一の通路を
シールするための手段を備えている;

— (b) 繊維の束の側方周囲をシールするため

の不透過性のケーシング; および

— (c) 個々に独立した微小固体粒子の充填物
が、第一の通路の實質的に長さ全体および幅全体
をバックしており; 該充填物は、粒子の独立した
高密度と實質的に等しいか或いはこれよりも大き
い密度を有しており; 該粒子は、供給流体中の1
種または2種以上の成分と相互作用するように成
されており;

— それぞれの繊維の壁の小孔は、上記粒子より
も小さく;

— その結果、上記粒子は、第一の通路内に固定
されているが、第二の通路内に導入される供給流
体中の1種または2種以上の成分に対しては接触
し得る(accessible)様になっている。

2. 下記の構成要素(a)～(d)を備え、微小
固体粒子と供給流体中の少なくとも1種の特定の
成分との間で相互作用を起こさせるために使用さ
れる中空繊維エレメント:

特開平3-217213 (2)

— (a) 中空繊維の束；それぞれの繊維は、マイクロ濾過 (microfiltration) 域において透過性であり且つ供給流体中の1種または2種以上の成分に対して透過性である壁を有しており；それぞれの繊維は、小孔 (lumen) を形成しており；上記繊維の束は、それぞれの端部に繊維の小孔および繊維間の空隙をシールするための手段を備えている；

— (b) 繊維の束の側方周囲をシールするための不透過性のケーシング；

— (c) 繊維間の空隙の一端に供給流体を導入するための第一の手段と、空隙の他の一端から相互作用終了後の流体を取り出すための第二の手段；

— (d) 個々に独立した微小固体粒子の充填物が、各小孔の実質的に長さ全体および幅全体をバックしており；該充填物は、粒子の独立した高密度と実質的に等しいか或いはこれよりも大きい密度を有しており；該粒子は、供給流体中の1種ま

をシールするための手段を備えている；

— (b) 繊維の束の側方周囲をシールするための不透過性のケーシング；

— (c) 繊維の束を囲む容器；

— (d) 該容器の内表面に対して上記のケーシングをシールする手段；

— (e) 上記容器の一端に供給流体を導入するための第一の手段と、該容器の他の一端から相互作用終了後の流体を取り出すための第二の手段；

— (f) 個々に独立した微小固体粒子の充填物が、繊維間の空隙の実質的に長さ全体および幅全体をバックしており；該充填物は、粒子の独立した高密度と実質的に等しいか或いはこれよりも大きい密度を有しており；該粒子は、供給流体中の1種または2種以上の成分と相互作用するように成されており；

— それぞれの繊維の壁の小孔は、上記粒子よりも小さく；

または2種以上の成分と相互作用するように成されており；

— それぞれの繊維の壁の小孔は、上記粒子よりも小さく；

— その結果、上記粒子は、第一の通路内に固定されているが、第二の通路内に導入される供給流体中の1種または2種以上の成分に対しては接触し得る (accessible) 様になっている。

3. 下記の構成要素 (a) ~ (f) を備え、微小固体粒子と供給流体中の少なくとも1種の特定の成分との間で相互作用を起こさせるために使用される中空繊維エレメント；

— (a) 中空繊維の束；それぞれの繊維は、マイクロ濾過 (microfiltration) 域において透過性であり且つ供給流体中の1種または2種以上の成分に対して透過性である壁を有しており；それぞれの繊維は、小孔 (lumen) を形成しており；上記繊維の束は、それぞれの端部に繊維間の空隙

— その結果、上記粒子は、空隙内に固定されているが、小孔内に導入される供給流体中の1種または2種以上の成分に対しては接触し得る

(accessible) 様になっている。

4. 下記の構成要素 (a) ~ (c) を備え、微小固体粒子と供給流体中の少なくとも1種の特定の成分との間で相互作用を起こさせるために使用される中空繊維エレメント；

— (a) 中空繊維の束；それぞれの繊維は、マイクロ濾過 (microfiltration) 域において透過性であり且つ供給流体中の1種または2種以上の成分に対して透過性である壁を有しており；それぞれの繊維は、小孔 (lumen) を形成しており；これら小孔および繊維間の空隙は、繊維の束内を貫いて延びる2つの長さ方向の通路を与えており；上記繊維の束は、それぞれの端部に第一の通路をシールするための手段を備えている；

— (b) 繊維の束の側方周囲をシールするため

の不透過性のケーシング；および

— (c) 第一の通路を形成するように鋳込成形された微小多孔質 (microporous) マトリックス構造；

— その結果、微小多孔質 (microporous) マトリックスは、第一の通路に限られているが、第二の通路内に導入される供給流体中の1種または2種以上の成分に対しては接触し得る (accessible) 様になっている。

5. 特許請求の範囲第1項乃至第4項のいずれかに記載されたエレメントであって、

— 中空繊維エレメントが、吸着材であり；
— 粒子が、供給流体中の被吸着物を吸着するようになされている
エレメント。

6. 特許請求の範囲第5項に記載されたエレメントであって、

— 粒子の表面積が、少なくとも約 $200 \text{ m}^2/\text{g}$

9. 特許請求の範囲第8項に記載されたエレメントであって、

— 粒子の表面積が、少なくとも約 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり；

— 繊維壁が、有効直径約 $0.05 \sim 5$ マイクロメートルの範囲にある孔開口を有しており；且つ

— 粒子径が、 $30 \mu\text{m}$ 未満である
エレメント。

10. 微小固体粒子と供給流体中の少なくとも1種の特定の成分との間で相互作用を起こさせるために使用される中空繊維エレメントを充填する方法であって、下記の (a) ~ (d) の工程を備えた方法：

— (a) 中空繊維の束を形成する工程；それぞれの繊維は、マイクロ濾過 (microfiltration) 域において透過性であり且つ供給流体中の1種または2種以上の成分に対して透過性である壁を有しており；それぞれの繊維は、小孔 (lumen) を

以上であり；

— 繊維壁が、有効直径約 $0.05 \sim 5$ マイクロメートルの範囲にある孔開口を有しており；且つ

— 粒子径が、 $30 \mu\text{m}$ 未満である
エレメント。

7. 特許請求の範囲第6項に記載されたエレメントであって、

— 粒子が、分子篩ゼオライト、シリカゲル、活性アルミナ、カーボンブラックおよび活性炭からなる群から選ばれる
エレメント。

8. 特許請求の範囲第1項乃至第4項のいずれかに記載されたエレメントであって、

— 中空繊維エレメントが、触媒性反応体であり；
且つ

— 粒子が、供給流体中の反応成分間の反応を触媒する
エレメント。

形成しており；これら小孔および繊維間の空隙は、繊維の束内を貫いて延びる2つの長さ方向の通路を与えており；上記繊維の束は、それぞれの端部に第一の通路をシールするための手段を備えており；繊維の束の側方周囲は、不透過性のケーシングによりシールされており；

— (b) 第一の通路の第一の一端をシールする工程；

— (c) 液状またはガス状のキャリアー流体中に微小固体粒子を含む懸濁物または溶液を加圧下に第一の通路の第二の一端にポンプ送入して、該粒子が第一の通路の長さおよび幅全体に密な均一分散体として充填されるまで、繊維壁を通してキャリアー流体を第二の通路内に浸透させ；且つ

— (d) 第一の通路の第二の一端をシールする工程。

11. 特許請求の範囲第10項に記載の方法において、

— 中空繊維エレメントが、吸着材であり；

—供給流体中の特定の成分が、被吸着物であり；
—粒子が、被吸着物を吸着するようになされており；且つ
—相互作用が、粒子による被吸着物の吸着である；
方法。

12. 特許請求の範囲第11項に記載の方法において、
—粒子の表面積が、少なくとも約200 m^2/g であり；
—繊維壁が、有効直径約0.05～5マイクロメートルの範囲にある孔開口を有しており；且つ
—粒子径が、30 μm 未満である
方法。

13. 特許請求の範囲第12項に記載の方法において、
—粒子が、分子篩ゼオライト、シリカゲル、活性アルミナ、カーボンブラックおよび活性炭からなる群から選ばれる
方法。

該エレメントは、微細な固体粒子を備え第一の通路に詰め込まれることができるので、該微粒子は、第二の通路に在る流体成分と相互作用をなすことができる。

従来技術及びその問題点

吸着処理は、流体（気体又は液体）の混合物の分離のため産業的に広く使用されている。このような分離は、選択された成分が固体吸着剤の表面に優先的に吸着されることに基づくものである。効果的な分離のために、吸着性物質は、適度な吸着能力を有するための大きな表面積を備えなければならない。分子ふるいゼオライト（molecular sieve zeolites）、活性炭、アルミナ及びシリカゲルのような通常使用される吸着剤は、少なくとも200 m^2/g の表面積を備えている。

産業的に最も行なわれている吸着処理は、固定層（fixed-type）式装置のコラム（column）において行なわれる。吸着細粒は、円筒状容器に詰め

14. 特許請求の範囲第10項に記載の方法において、
—中空繊維エレメントが、触媒性反応体であり；
—供給流体中の特定成分が、反応成分であり；
—粒子が、供給流体中の反応成分間の反応を触媒するようになされており；且つ
—相互作用が、粒子による反応成分間の触媒反応である
方法。

15. 特許請求の範囲第14項に記載の方法において、
—粒子の表面積が、少なくとも約200 m^2/g であり；
—繊維壁が、有効直径約0.05～5マイクロメートルの範囲にある孔開口を有しており；且つ
—粒子径が、30 μm 未満である
方法。

発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、中空繊維束のエレメントに関する。

込まれ且つ固定される。分離されるべき流体の混合物が前記細粒間の空間を通じてその詰め込み部分を通過する際に、前記混合物中の吸着され得る成分が吸着剤により吸収され且つ保持される。

吸着剤の吸着能力は限定されているため、該吸着剤は、徐々に被吸着物質により飽和状態とされる。このため、定期的な吸着剤の再生が必要である。供給される混合物を連続的に処理するためには、多層（multi-bed）式の装置が使用され、各層が順次、吸着／再生サイクルを通される。数種類の異なる再生方法が商業的に使用されている。これらの方法の主なもの、サーマルスウィング吸着（thermal swing adsorption; TSA）及びプレッシャースウィング吸着（pressure swing adsorption; PSA）処理である。TSA処理においては、飽和状態の吸着剤が、熱いガスの浄化により再生される。通常、各加熱／冷却サイクルは、数時間乃至一日以上を要するものである。

また、P S A 処理においては、吸着剤が、減圧状態において、浄化された生成ガスの一部により浄化され再生される。P S A 処理は、T S A 処理より通常数分くらい速い処理サイクルが可能のため、一定時間内の処理量がT S A の場合より多い。

吸着剤の吸着能力は別として、吸着装置に採用されるべき二つの重要条件は吸着作用の速度及び圧力降下である。

圧力降下が大きいと吸着剤粒子の移動乃至流動を生じ、吸着剤の重大な摩滅乃至損失を招くことになるため、吸着装置のコラムにおける圧力降下は最少とされなければならない。

吸着速度は、吸着処理の効果と重要な関係を有する。この速度は、通常、流れる流体相から吸着剤粒子の内部表面に移動される被吸着物質に対する物質移動抵抗値により決定される。物質移動抵抗値が大きいことによる吸着速度の遅さは、物質移動の領域 (mass transfer zone; M T Z) を長

いものとさせ、該領域においては、吸着剤が被吸着物質により部分的に飽和状態とされる。前記M T Z の上流領域における吸着剤は実質的に吸着剤により飽和され、前記M T Z の下流領域における吸着剤は被吸着物質が実質的に無い状態である。流体が流れ続けるのにつれ、前記M T Z が流体の流れの方向に前記吸着装置のコラムを通過し進行する。被吸着物質が放出の流れに突破しないように、前記M T Z が吸着装置の出口に到達するまでに吸着ステップが終了されなければならない。このため、部分的に使用された吸着剤を大量に有する長いM T Z は、短い吸着ステップとなり、且つ吸着能力の非効率的な使用を生じさせる。このような効果は、特に前記P S A 処理のために重要である。

圧力降下及び物質移動抵抗値は、吸着剤の粒子サイズにより大きく影響されるが、該粒子サイズを変化させることは、これら二つの重要な条件に

おいて全く相反する効果を生じる。これにつき次に詳述する。

(1) 固定層における吸着剤粒子間の空間のなす小孔のサイズは、前記粒子のサイズに比例する。逆に、吸着装置を通過する流体の流れに対する抵抗は詰め込まれた層の小孔のサイズに反比例するため、吸着剤粒子の小さいものを使用することは、圧力降下を大きくさせる。このため、固定層式の処理作用のための吸着剤の粒子の商業的なサイズは、通常相当径として2mm以上とされる。ゼオライト結晶(10ミクロン以下)のようなより小さい粒子を有する吸着剤は、結合物質の使用により適当な大きさに小球化される。

(2) 商業的に使用される吸着剤の表面領域のほとんど全てが吸着剤の粒子の内部に形成されている。吸着作用が生じるためには、被吸着物質が外部の流体相から前記粒子の内部表面まで移動される必要がある。この移動速度は、一連する二つ

の物質移動メカニズムにより決められる。すなわち、(a) 界面 (interfacial) での物質移動

吸着剤の粒子の外部表面を覆っている流体の境界層を通過する移動での物質移動、及び (b) イントラパーティクル (intraparticle) な物質移動

前記粒子内部の孔のなす空間 (マイクロポア又はミクロポア) を通し、吸着が行なわれる前記粒子内部表面へ行なわれる移動である。前記粒子のサイズが、これら二つの移動 (拡散) プロセスの速度に影響を与えることは重要である。小さな粒子は、界面での物質移動のために前記固定層において大きな流体/固体接触領域を提供し、且つ前記粒子内部の移動のための通路長さを減少させる。これにより、吸着剤粒子の小さなものは、吸着速度を増し、吸着/脱着サイクルの迅速且つ効果的な操作のために狭い物質移動の領域を生じさせる。

前述のように、小さな吸着剤の粒子は効果的な

吸着プロセスに望ましいものであるが、その最小限度の粒子サイズは、固定層式の吸着装置に対し受け入れられ得る流体力学的な操作条件により決められる。すなわち、流動化及び過度の圧力降下を防ぐことが可能である。この条件は、また、その反応メカニズムにおいて吸着ステップを有する、異成分から成る触媒の反応プロセスに利用できる。小さな触媒の粒子の使用は、触媒及び反応物質を搬送し包囲する流体間の全体としての移動レベルを向上させるが、反応装置の層を通しての圧力降下が増す。

このゆえに、相対的に小さな粒子サイズにより特徴付けられる吸着剤及び触媒、並びに許容され得る圧力降下以下において作用し得る吸着剤及び触媒を備えている吸着装置または触媒反応装置を提供することが望ましい。

この点において、透過及び吸収のために使用される公知の分離装置の構造及び作用につき簡単に

(bore or lumina) が開放状態とされる。前記チューブ状シートは、前記繊維間の空間を2つの端部で密封するように作用する。更に、前記チューブ状シートは、前記容器の内側表面に対してOリング等の手段により密封し、又は密封される。前記容器は、前記繊維の小孔の端部と連通する第一の入口及び第一の出口を備え、更に、前記空間の端部と連通する第二の入口及び第二の出口を備えている。その作用においては、種々のガスを有する供給混合物が前記空間の第二の入口を経て供給される。吸収モジュールの場合、吸収流体が前記小孔に供給される。吸収される物質(CO_2)は、前記空間から前記繊維の壁を通り拡散され、吸収流体により収集され且つ前記第一の出口を通して外に排出される。 CO_2 を減じられた前記キャリアガスは、前記第二の出口から排出される。

発明の概要

本発明は、不透過性のケーシングに収容された

述べ、中空繊維モジュールに言及する。以下に説明するように、このモジュールは、多くの点において殻体及びチューブ状の熱交換器に類似している。前記装置は、或る供給混合物を形成する第二の“キャリア”成分(例えば、天然ガス)から少なくとも一つの成分(例えば、 CO_2)を分離するために使用される。典型的なモジュールは、小径をなし、延ばされ、且つ中空の繊維の束を覆っている円筒状容器を備えている。前記繊維は、透過作用をなすモジュールの場合、抽出されるべき成分が拡散され、実質的にキャリア成分を拒絶し得るように選択された透過性を有する物質から形成されている。吸収作用をなすモジュールの場合、供給混合物の全体は、前記繊維の壁を通過し容易に拡散し得る。前記繊維は、エポキシ樹脂のチューブ状シートのような閉鎖装置の端部において“注型”されるため、前記繊維の端部は前記閉鎖装置を通すようにして突出され、前記繊維の小孔

中空ファイバーの束を備えたモジュールからなる公知の材料を使用するものである。この束は、微小固体粒子と供給流れの構成要素との間に相互作用を生じさせるのに使用され得る。ファイバーの各々は、約0.05~5 μm の程度(「マイクロフィルトレーションレンジ」として知られている。)の開口を有した微小孔構造の透過性壁を有している。微小固体粒子は、2つの通路の内の何れか、即ちファイバーの小孔又はファイバー間の空間の何れかにおかれる。粒子は通路の長さ及び巾の略全体に亘って十分な密度を以てパックされ、自由状態にある分散した粒子の密度に比べて等しいかより大きな密度を有する。粒子は、供給流れの構成要素が相互作用を生じるべき粒子の位置に迅速に到達するように十分に小さな物とされる。これらの粒子は、「自由」な状態にあり、バインダーその他の物により接合されてはいない。粒子を含む第1の通路は、例えばエポキシチューブシート

のようなものにより、端部においてシールされる。ファイバー壁の開口は中に含まれている粒子より小さい。しかしながら、該開口は、流体が通過して拡散するのを許容する十分な大きさを有している。粒子は特有の方法によりモジュール内に固定される。即ち、液体又は気体キャリヤ内で浮遊する粒子は、圧力下において一つの通路に送り込まれる。キャリヤは、フィルタ作用によりファイバー壁を通過して他の通路に移動してモジュール外に出る。この時、粒子は元の通路内に残留させられる。この過程により均一で高密度の粒子が元の通路においてその長さ全体に亘って据え置かれる。粒子は、個々には自由な状態にあるが、高密度に詰め込まれた状態にあるため最初の通路内において適切な移動不能の状態とされる。

ケーシング、中空ファイバー、端部閉鎖部 (end closures) 及び詰め込まれた粒子を備えた最終的な物品を以下「エレメント」と称する。

エレメントを通じての圧力低下がかなり小さくなることを確実にする。本発明の一つの実施態様においては、エレメントは吸着材とされる。従って供給流れは非吸着物質を含んでいる。第1の通路にバックされた粒子は、流体がエレメントを通過して流れる時に該流体から非吸着物質を吸着するのに用いられる。その結果として、非吸着物質が取り除かれた流れが最終的に得られる。

本発明の他の実施態様においては、エレメントは触媒反応装置とされる。この場合には、供給流れは反応体を含んでいる。第1の通路にバックされた粒子は、流体がエレメントを通過して流れるときに該流体内の反応体相互の触媒反応を生じさせるのに用いられる。その結果反応物質の流れが最終的に得られる。

実 施 例

以下、本発明の実施例に付添図面を参照しつつ説明する。

前述のような組み立てを行う結果大きな物質移動速度を提供する微小固体粒子は、エレメントにおけるシールされた第1の通路内において不動状態とされる。他の通路 (第2の通路) に導入された流体流れの供給流れ構成要素は、ファイバー壁を通過して第1の通路内に拡散することによりまた粒子に対し到達し相互作用をなすことが可能である。

ファイバー壁の開口は、2つの通路の一方に粒子のバックングを据え付ける製造工程の間に、液体又は気体キャリヤが容易に通過し得るような十分な大きさを有している。

このようにして、高い費用をかけることなくエレメントを製造することができ、また処理されるべき圧送される混合流体に流動化を生じさせることなく高速度の物質移動を可能にする極めて微細な粒子を使用することができる。混合流体の通路として第2の通路を使用することとなるので、エ

エレメント (A) は、第3図及び第4図に示す2つの形態の一つをとる (図は寸法を正確に表してはいない)。

第3図においてエレメント (A) はエレメントそのものを示しており、ファイバー (1) の束を備えている。各ファイバーは小孔 (2) を備えている。複数のファイバーが相互間に空間 (3) を形成している。不透過性の円筒状ケーシング (4) はファイバーの束を収容している。ファイバーの束の上端部及び下端部には閉鎖部 (5)、(6) が設けられ、これらの閉鎖部は小孔 (2) 及び空間 (3) をシールしてゐる。ケーシング (4) の一端部には供給混合物を導入するための入口 (7) が設けられており、ケーシングの他端部には粒子と反応した後の流体を排出するための出口 (8) が設けられている。粒子 (9) は小孔 (2) の中にバックされている。ファイバー壁にはサブミクロンサイズの開口が設けられており、該開口は、

供給流れ構成要素を容易に通して拡散させ得るが、粒子(9)より小さくされている。粒子(9)の通過を阻止するファイバー壁を設け、且つ小孔(2)の端部を閉鎖部(5)、(6)でシールした結果、粒子(9)は小孔(2)内で不動状態とされる。

第4図においては、エレメント(B)は、ファイバー(1)の間の空間(3)内に配置された粒子(9)を備えている。閉鎖部(5a)、(6a)が設けられ、これらの閉鎖部は小孔(2)の両端部を開放し空間(3)の両端部をシールしている。第4図のエレメント(10)は、ファイバー(1)の束、閉鎖部(5a)、(6a)及びケーシング(4)を備えており、容器(11)内に配置されている。容器(11)は、上部入口(12)及び底部出口(13)を備えている。以上から理解されるように、各エレメントは長手方向に沿う連続した流体通路を備えている。エレメント(A)に

於ては、通路は空間(3)とされている。エレメント(B)においては該通路は小孔(2)により形成されている。混合流体の分離のために、通路を通過するように流体が供給される。薄く多孔性のファイバー壁は、物質の移動に対して無視し得る程度の抵抗しか有していないので、流体は粒子(9)に対して常に十分に且つ略均一に接する。エレメント(A)及び(B)は、吸着装置として使用された場合に、所謂PSA及びTSAシステムに使用され得る。中空ファイバーは典型的には2mmより小さい径の小孔を有している。ファイバー壁は、典型的には約0.5μmの同じ径の開口を有している。

固体粒子又は結晶(これらを総称「粒子」とする)は、いくつかの技術の内の一つを使用して小孔(2)又は空間(3)内にバックされ得る。より具体的には、非溶解性粒子の場合には、アルコール、水又は空気のような液体又は気体キャリア

内での攪拌によりまず浮遊状態とされる。この懸濁液は次に、第1図及び第2図に示すように小孔(2)又は空間(3)内に圧送される。液体又は気体キャリアは微小孔構造のファイバー壁を容易に通過し得る。スラリーを小孔(2)(第1図参照)に圧送する場合には、該小孔の上端部は供給を受けるために開かれ下端部はシールされる。粒子(9)は小孔内に残留させられるが、キャリアはファイバー壁を通じて拡散し、ケーシング(4)の出口(8)を通過して排出される。このようにして、高密度にバックされた状態で粒子が集められ、小孔(2)をほぼその全長に亘って満たす。その後小孔(2)の上端部を閉じることにより粒子を不動状態とすることができる。同様に、スラリーを空間(3)(第2図参照)内に圧送する場合には、小孔(2)及び空間(3)の上端部は閉じられ、小孔(2)の下端部は開いたままとされる。スラリーは空間内に入り、キャリアはファイバー

壁を通過して小孔(2)の下端部から排出され、粒子(9)は空間(3)内に残留させられる。いずれの場合に於てもモジュールを超音波浴内に浸漬して加振することにより圧送がより容易となる。

可溶性材料の場合には、溶剤により濡らされることのないファイバーを備えたエレメントが、モジュールの第1の通路を溶液で満たされた後溶剤を乾燥させ或いは浸出させることにより、バックされ得る。溶剤の乾燥又は浸出は、モジュールの第2の通路を通じて空気又は非溶融剤(non-solvent)を通過又は循環させることにより行われる。

エレメントが吸着剤として使用される場合には、粒子は吸着性材料とされる。該吸着性材料として好ましくは、分子ふるいゼオライト、シリカゲル、活性アルミナ、カーボンブラック、及び活性炭素からなる群から選ばれたものとされる。粒子の大きさは、好ましい30ミクロンより小さいものと

され、最も好ましくは1~30ミクロンとされる。表面領域は、好ましくは少なくとも約200m²/gとされる。

吸着剤として使用できる更に別の種類の物質は、ゾルーゲル相転移技術により微小孔構造を形成するために現場で (in-situ) 流し込むことができるものである (実施例2及びロバート・イー・ケスティング (Robert E. Kesting)、合成高分子膜 (Synthetic Polymeric Membrane)、第2版、ジョン・ワイリー (John Wiley)、ニューヨーク、1985 参照)。多孔性構造を形成するための典型的なゾルーゲル過程は、高分子材料、溶剤、非溶剤及び膨潤剤の溶液を調製し、非溶剤で溶剤を蒸発し、又は非溶剤とともに抽出し、該非溶剤を乾燥させることを包含する。

本発明の中空繊維エレメント (hollow fiber element) は、公知の充填床のエレメントに比して特定の有用性がある。即ち、

隙のいずれかにキャストすることができる微小多孔質及び吸収性の構造を利用できる。多くの塑性物質は、いわゆる相転移技術により微小多孔質のマトリクスに変換できる (実施例2参照)。該繊維の壁は、繊維モジュール中のマトリクスと流路の間の仕切りを提供する。

(5) 微小多孔質の中空繊維は、広範囲の流速で粒子と流体混合物の間の効率的かつ均一な接触を提供し、それゆえ公知のエレメントに影響するチャンネルリング (channelling) の問題を回避することができる。

(6) 迅速な物質移動と中空繊維吸着体の低い圧力降下により、P S A過程が速いサイクルと高度の供給速度で能率的に操作され得るようになる。

以下の実施例を示し、本発明をより詳細に説明する。

実施例1

この実施例は、粒子の充填物により通路の一つ

(1) 中空繊維エレメントにおいて、該エレメントを通る際に生ずる流体圧降下は、流体の流路が微小孔を有する繊維の壁により粒子から分離されているため、粒子の大きさとは無関係である。

(2) 中空繊維エレメントは、非常に微細な粒子を使用できる。これは、小粒子の使用が液体/固体界面の物質移動の面積を増加させるとともに粒子間の拡散路の長さを減少させるために、物質移動抵抗を減少させる。加えて、公知の吸着体中に使用される、より大きな球状の吸着剤に含まれる吸着体用の結合物質が、不要となり、その結果、より高度の吸着能が達成される。

(3) 中空繊維エレメントは、粒子用の物質の選択の可能性を広くする。それは、広い範囲の粉末物質を使用できる。もし、粒子の大きさが十分小さければ、小粒子が大きな外表面積を持つために、該粒子は多孔性物質である必要はない。

(4) 中空繊維吸着剤は、モジュールの小孔又は空

を詰めるために本出願人に現在知られている最良の実施態様を詳細に説明する。更に、そのように配置された充填物の性質を記載する。

三つの中空繊維モジュールが、ヘキスト セラニーズ コーポレーション (Hoechst Celanese Corporation) (シャーロット、ノースカロライナ) により製造される微小多孔質のポリプロピレン セルガード (Celgard) (商標名) 中空繊維を用いて得られた。これらのモジュールの物理学的なパラメータを、以下の表に示す。エレメント1では、シクロヘキサンをキャリア流体として用いて、繊維の小孔中に分子篩ゼオライトクリスタルが充填された (第1図参照)。エレメント2では、メタノールをキャリア流体として用いて、繊維間の空隙 (void space) に活性炭の粉末が充填された (第2図参照)。両エレメントは、キャリア流体中に懸濁された20psiの吸着剤粒子のスラリー溶液を用い、膜ポンプによる駆動によ

第 1 表

中空繊維吸着体エレメントの物理学的パラメータ

中空繊維モジュール	エレメント1	エレメント2	エレメント3
ケーシング、径(cm)	0.48	0.45	0.48
繊維のタイプ	セルガード ¹⁾ x20-400	セルガード ²⁾ x20-200	セルガード ³⁾ x20-200
繊維本数	60	132	150
活性繊維の長さ(cm)	65	64	70
繊維、径(μm)	400	200	200
繊維、壁(μm)	460	260	260
繊維壁空隙率、%	40	40	40
繊維壁孔開口(μm) (幅×長さ)	0.065×0.19	0.065×0.19	0.065×0.19
吸着剤の充填			
充填位置	繊維の小孔	繊維の外側	繊維の外側
吸着剤の種類	ユニカーバイド 5A	フル ⁴⁾ EB カーボン	ユニカーバイド 5A
粒子サイズ、(μm)	<10	<30	<10
粒子高密度、(g/cc) (自由状態)	0.49	0.25	0.49
充填密度 (g/cc)	0.53	0.40	0.64
総充填重量、(g)	2.6	2.3	4.6

1)、2)、3)、4)は商標名である。

り充填された。該スラリーのポンプ操作に次いで、吸着剤粒子からキャリア流体を完全に乾燥するために乾燥室を循環した。エレメント3には、200psiのヘリウムをキャリア流体として用いて繊維間の空隙に分子篩ゼオライト結晶が充填された。表に示すように、得られた中空繊維エレメントは、自由状態 (free standing) の粒子の嵩密度よりも相当大きな充填密度の吸着剤粒子を有する。該充填剤は、充填空間の長さ及び幅にわたり均一であった。

実施例2

この実施例は、ガス分離のための中空繊維吸着体中の非常に微細な非溶解性の吸着剤粒子の使用を例示する。

二つの中空繊維モジュールが、微小多孔質のポリプロピレン セルガード ×10-400中空繊維を含めて製造された。該繊維は、内径400ミクロンの小孔と30μmの厚みの壁を有している。該繊維の壁は、0.65×0.19ミクロンの孔開口により構成される30%の空隙率を有していた。各テストモジュールは、3cmの長さのポリウレタンのチューブシートに挿入された繊維の束の両端とともに、3/16インチの内径のステンレス・スチール・チューブ (内径0.375cm) に入れられた、50cmの長さで末端が開放された30本の繊維を有していた。

既述の濾過技術が、タイプYのゼオライト粉末 (10ミクロン未満の大きさ) をモジュール中に

充填するために使用された。一つのモジュールには、繊維の小孔中に1.3gの粉末が充填され、他のモジュールには、繊維間の空隙に、1.7gの同一の粉末が詰められた。吸着剤の充填方法の異なる態様は、該過程の各変法 (version) の実行可能性を示すだけのために選択された。

前記二つのモジュールは、シールされ、シイ、ダブリュー、スカルストロム (C. W. Starstrom)、米国特許第2,944,627号公報によるサイクル方式のプレッシャースウィング吸着 (PSA) システムとして操作するために配備された。前記サイクル方式の操作は、二つの吸着体の入り口及び出口からガスを向けるポートバルブ (port valve) 8で自動化された。一方、該バルブは、プログラム可能なタイマーによりコントロールされるソレノイドにより駆動された。

前記PSAシステムは、CO₂1%を含むヘリウムガスの供給流を精製するために使用された。

PSAサイクルの最初のステップにおいて、供給ガスは、200 psigおよび23℃の条件で、

200 cc (STP)/minの割合でCO₂を除去するための第一の吸着体に供給された。同時に、精製されたヘリウムの一部(25 cc/min)は、約6 psigにまで減圧され、以前に吸着されたCO₂をバージングするために第二の吸着体に供給された。残余のものは、なお高圧で、精製されたヘリウム生成物として移送された。

3. 5分後、タイマーは、該システムを操作の第二ステップに切り替えた。このステップの最初に第一の吸着体は、大気圧まで減圧にされ、第二の吸着体は供給ガスで加圧された。次に、第二及び第一の吸着体のための吸着及びバージング操作を各々開始した。第二ステップの期間は、第一ステップのそれと同一であり、該システムは、サイクル様式で、これら二つのステップの間で交互に実施された。吸着及び加圧サイクルのための各吸

の多孔性率(Porosity)を持っていた。モジュールは、60-50 cmの長さの繊維を外径3/16インチのナイロンチューブ中に収容して形成され、その繊維束の両端は3 cmの長さのポリウレタンチューブシート中に挿入されていた。まず酢酸セルロース溶液(酢酸セルロース22 g, アセトン132 g, 水30 gとZnCl₂ 10 gから成る)で繊維間の空隙を満たし、次に繊維小孔を通して、水を循環させアセトンを溶脱することにより、小孔性酢酸セルロースマトリックス構造を、繊維間の空隙にキャストし、次に空気を循環させて乾燥させ、水を除去した。

得られたエレメントを使用して、ガス脱水についてテストを行った。ガス中の水容量は、湿度計を用いて測定した。80 psig、23℃で0.04%の水を含む空気は、約400 cc (STP)/minの速度で小孔を通過してモジュールへ導入したところ、水を20 ppmしか含ま

ない乾燥した空気が、エレメント出口から得られた。

熱伝導性ガス分析器が、ヘリウム中のCO₂濃度を測定するために使用された。該試験の結果は、両方の変法において、微細な吸着剤粒子が充填された微小多孔質の中空繊維モジュールは、精製後の流出ヘリウム中にCO₂が検出できないことから、プレッシャースウィング吸着によるガスの精製に効果的であることが示された。

実施例3

この実施例は、吸着剤として使うために小孔マトリックスを中空繊維モジュールにキャストするためのゾル-ゲル相転換技術の利用法を例示している。

内径240ミクロンで壁厚30ミクロンの小孔性ポリプロピレンセルガード(Celgard)中空繊維を使用して中空繊維壁は、0.065 × 0.19ミクロンの小孔開口部を持つ30%

ない乾燥した空気が、エレメント出口から得られた。

僅か約20分の操作の後に湿った空気がエレメント出口を通過して破過しはじめた。水で飽和した酢酸アセテートは、エレメントを6 psigの乾燥空気により100 cc/minで約20分、バージングすることによって再び生成できた。

実施例4

この実施例は、中空繊維吸着体中の吸着剤としての非孔質の可溶性粒子の利用法について示した。中空繊維吸着物モジュールは、実施例2に示したものと同一であり、繊維間の隙間を60℃の濃縮CuCl₂水溶液(CuCl₂ 67重量%)で満たすことによりCuCl₂で充填し、次に繊維小孔を通して空気を循環させて乾燥させ、水を除去した。得られたモジュールを使用して、実施例2に示したようにガス脱水についてテストを行った。80 psig、23℃で0.052%の水蒸気を

含む空気が、500cc (STP) /minの速度で繊維小孔を通してモジュールへ導入された。水を110ppm含む乾燥した空気が、エレメント出口から得られた。約24時間の操作の後に湿った空気がエレメント出口を通して破過しはじめた。

水で飽和したCuCl₂は、エレメントを12時間、100cc/min、100℃で乾燥空気により、バージすることによって再び生成できた。

実施例5

この実施例は、高速度供給ガス流量に対する高速サイクル圧カスイング吸着工程における中空繊維吸着体の効率について示す。

ポリプロピレン セルガード繊維を含む中空繊維モジュールが、作成された。繊維は、内径200ミクロンと30ミクロンの壁厚を持っていた。繊維壁は、約0.065 × 0.19ミクロンの小孔開口部を持つ40%の多孔性率を持つ

へ入れる。

(3) 吸着体内のガスをさらに減圧し、同じ内部体積を持つ第2のガス貯蔵容器の中へ入れる。

(4) 吸着体中の残りのガスを出口を通して排気する。

(5) 第2の貯蔵容器に蓄えられているガスを使って吸着体をバージする。バージされたガス流の方向は、吸着段階における送入ガスの方向とは、逆である。

(6) 第1の貯蔵容器に蓄えられているガスを使って吸着体を加圧する。貯蔵容器に残ったガスは低圧生成物として取り除かれる。

(7) さらに、吸着体を加圧して、精製高圧生成ガスの一部を使ってガス圧力を与え、その結果、吸着体を次の吸着サイクル開始可能な状態とする。

微細な活性炭粉末2.3gを含む前記中空繊維吸着体を使用して、上記圧カスイング吸着段階を使って、CO₂約10%を含む314psigの

モジュールは、132本の長さ70cmの両端開放型繊維を外径1/4インチのナイロンチューブ（内径0.44cm）中に収納していた。繊維束の両端は、3cmの長さのエポキシチューブシート中に挿入されていた。

超音波振動を併用しつつ、ダルコKB

(Darco KB) 活性炭粉末2.3g（粒子サイズ30ミクロン未満）を繊維間の空隙に充填するために、前記濾過技術を使用した。

エレメントは、次の一連の段階を1サイクルとする、圧カスイング吸着体としてシールされ設置された。

(1) 高圧供給ガスからの被吸着物を一定時間吸着して、吸着体の出口から精製されたガスを得る。

(2) 吸着体内に残ったガス（吸着段階後）を出口を通じて減圧し、吸着体の内部空隙体積に大体等しい内部体積を持つ第1のガス貯蔵容器の中

水素ガスを精製した。テストでは、送入ガスの流量を変化させ、吸着体出口からのCO₂破過を生じない対応する最大許容吸着段階時間を決定した。以下の結果を得た。

吸着段階時間 秒	最大許容供給量 (CO ₂ 破過なし) cc (STP) /min
180	200
120	300
72	500
36	1000
17	2000
10	3600

最大許容送入ガス量は、吸着段階時間に反比例することがわかる。これらの流量の各々に対応す

る水素回収率は、事実上一定で、約76%に等しい。

これらのテストの結果により、中空繊維吸着体の送入ガスは、単にPSAサイクル時間を短くするだけで、分離効率のロスもなく効果的に増加できることがわかった。短い吸着サイクル時間と高い供給率での高い吸着効率は、細かい吸着剤粒子を使った中空繊維吸着物における速い物質移動速度と低いガス圧力降下によって可能となる。

実施例6

この実施例は、細かい触媒粒子を含む触媒反応体としての中空繊維モジュールの利用法を示している。

実施例1の方法に従って実施例3に記述のものに類似した中空繊維モジュールの、繊維間の空隙に細かい触媒粒子1.17gを充填した。触媒は、約25ミクロンの粒子サイズのアルミナ粉末上のパラジウム1重量%からなっている（アメリカ

ニュージャージー ニュワーク エンゲルハード 株式会社製AP-4不均一触媒）。モジュールは、酸素と水素を水に転化するために、室温脱酸素工程についてテストされた。10psigで酸素約0.66%を含む水素ガスを、モジュールの繊維小孔に通した。ガス中の酸素の含量を測定するためにガスクロマトグラフィー装置を使用した。送入ガス流速700cc(STP)/minでは、モジュールの排気流からは酸素は検出できなかった。これは、酸素が完全に水に転化されたことを意味する。この脱酸素工程の高効率は、主に、ガス流と、中空繊維モジュールにおける小さい触媒粒子の利用の結果生じる触媒との間を物質が速く移動することによる。

図面の簡単な説明

図は本発明の実施例を示すもので、第1図は小孔に粒子が配置されたエレメントの例の縦断面図、第2図は空間の中に粒子が配置されたエレメント

の例の縦断面図、第3図は小孔内に粒子が配置され粒子と供給流体との間の相互作用をさせるのに使用されるエレメントの例の縦断面図、第4図はファイバーの間の空間に粒子が配置され、粒子と供給流体との間で相互作用をさせるために容器に結合されたエレメントの例の縦断面図である。

(A)、(B) …エレメント

(1) …ファイバー

(2) …小孔

(3) …小孔の間の空間

(4) …円筒状ケーシング

(5)、(5a)、(6)、(6a) …閉鎖部

(7) …入口

(8) …出口

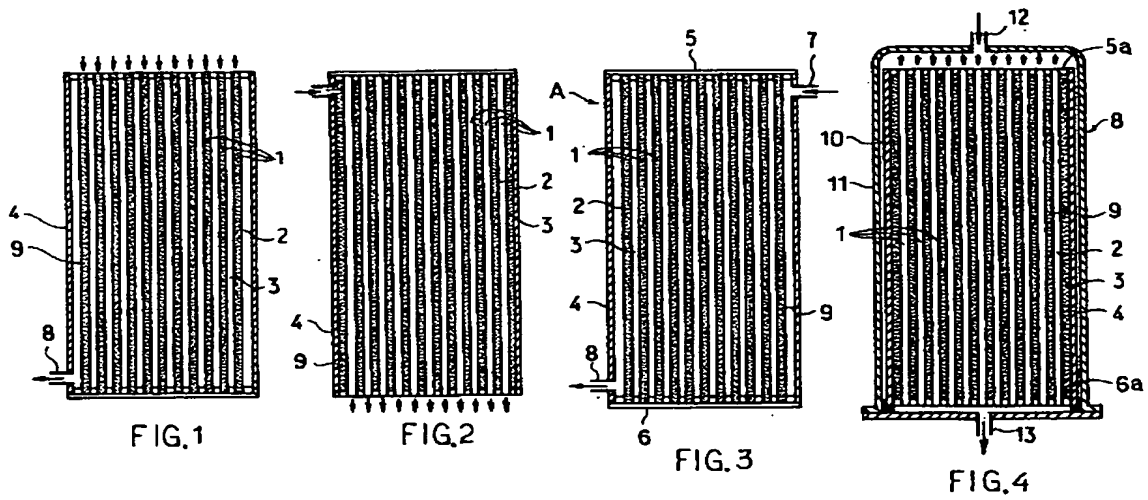
(9) …粒子

(以上)

代理人 弁理士 三 枝 英 二



図面の符号



第1頁の続き

⑤Int. Cl. ⁵		識別記号	庁内整理番号
B 01 J	20/10	Z	6939-4C
	20/20	Z	6939-4C
	37/00	Z	6939-4C
// B 01 D	63/02		6953-4D

優先権主張 ⑤1990年8月3日⑤米国(U S)⑤562295

手続補正書 (方式)

平成3年3月22日

特許庁長官 植 松 敏 殿



- 1 事件の表示
平成2年特許願第320544号
- 2 発明の名称
中空繊維エレメントおよびその製造方法
- 3 補正をする者
事件との関係 特許出願人
アルバータ リサーチ カウンセル
- 4 代 理 人
大阪市中央区平野町2-1-2 沢の鶴ビル
☎06(203)0941
(6521) 弁理士 三 枝 英 二
- 5 補正命令の日付
平成3年3月12日
- 6 補正の対象
願書中「特許出願人」の項、代理権を証明する書面並びに適正な図面
- 7 補正の内容
訂正願書
委任状 (英文) (訳文添付)
正式図面 (全図)
別紙添付の通り

